

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-137547  
(P2003-137547A)

(43) 公開日 平成15年5月14日 (2003.5.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 1 G 23/00		C 0 1 G 23/00	B 4 G 0 4 7
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 2 9
			D 5 H 0 5 0
4/58		4/58	
10/40	Z A B	10/40	Z A B Z
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-333831 (P2001-333831)

(22) 出願日 平成13年10月31日 (2001. 10. 31)

(71) 出願人 000109255

チタン工業株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の25

(72) 発明者 中原 清

山口県宇部市大字小串1978番地の25 チタ  
ン工業株式会社内

(72) 発明者 中島 良介

山口県宇部市大字小串1978番地の25 チタ  
ン工業株式会社内

(74) 代理人 100089705

弁理士 社本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 チタン酸リチウム及びその用途

(57) 【要約】

【課題】 特定の平均粒径、最大粒径、及びSD値を有するチタン酸リチウム、及び該チタン酸リチウムを用いたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  を主成分とし、その平均粒径が  $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 、その最大粒径が  $2.5 \mu\text{m}$  以下であり、かつ、次式

【数1】

$$SD = \frac{(d_{84\%} - d_{16\%})}{2}$$

で示されるSD値が  $0.5 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とするチタン酸リチウムを用いて、リチウム二次電池を製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を主成分とし、その平均粒径が0.5～1.5 $\mu\text{m}$ 、その最大粒径が25 $\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、次式

【数1】

$$SD = \frac{(d_{84\%} - d_{16\%})}{2}$$

(なお、 $d_{84\%}$ とは粒径の累積カーブが84%となる点の粒径を示し、 $d_{16\%}$ とは粒径の累積カーブが16%となる点の粒径を示す。)で示されるSD値が0.5 $\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするチタン酸リチウム。

【請求項2】 前記チタン酸リチウムの粉体としてのタップ密度が、0.75g/mL以上であることを特徴とする、請求項1に記載のチタン酸リチウム。

【請求項3】 請求項1または2に記載のチタン酸リチウムが、正極または負極活物質として用いられた電池用電極。

【請求項4】 請求項3に記載の電池用電極が用いられたリチウム二次電池。

【請求項5】 請求項1または2に記載のチタン酸リチウムを正極活物質とし、金属Liを負極として作製されたリチウム二次電池であって、充・放電試験の結果について、放電レート0.15Cにおける放電電圧が1.5～1.6Vかつ初期放電容量が155mAh/g以上であり、そして、放電レート10.0Cにおける放電容量が放電レート0.15Cにおける放電容量に対して80%以上であることを特徴とするリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池の活物質として有用なチタン酸リチウム及びそれを用いたリチウム二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池はそのエネルギー密度の高さから携帯電話やノートパソコン用の電源として進歩してきたが、近年のIT技術の進歩により携帯端末機器の小型、軽量化に伴って、その電源である電池にも更に小型、高容量化が求められるようになってきた。またエネルギー密度の高さを生かし電気自動車やハイブリッド自動車としての電源や電力貯蔵用電源として注目され始めている。

【0003】リチウムチタン複合酸化物であるチタン酸リチウムは、代表的なものに $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ があり、リチウム二次電池の活物質とした場合、リチウム基準で1.5Vの電圧を有し、サイクル劣化が小さく長寿命であることが特徴である。また、時計用小型リチウム二次電池の活物質として実績を持ち、充放電に際して膨張・収縮が無視できるという特徴から大型電池用の活物質としても注目されている。この材料は正極活物質としての

利用の他、負極活物質としての利用面も開けており、その将来が期待されるものである。

【0004】電池の小型、高容量化のためには活物質自体の電気容量を大きくする方法があり、例えばWO99/03784にはチタン酸リチウムの1部をプロトンで置換して水素化することにより、理論容量を上回る充放電容量が得られることが提案されている。しかしながらHEV自動車や電力貯蔵用電池を考えた場合、短時間に大電流を取り出す必要があるため、小電流放出時の放電容量はさることながら、大電流放出時の放電容量も問題となる。通常大電流放出時の容量低下は避けられないが、それを極力抑制するために電極や電池の作製方法により種々の工夫がなされている。しかしながら、活物質自体の改良によりレート特性を高める方法については未だに報告がない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明はチタン酸リチウムを用いるリチウム二次電池特性を改良する為に、粒径及び粒度分布が制御されたチタン酸リチウム粉体を製造すること、及び該チタン酸リチウムを用いたリチウム二次電池を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、チタン酸リチウムの粒径を制御することでチタン酸リチウムの放電特性が向上し、このチタン酸リチウムを活物質として使用したリチウム二次電池は、優れた充放電特性を示すことを見出し、本発明を完成させた。

【0007】すなわち、本発明のチタン酸リチウムは、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を主成分とし、その平均粒径が0.5～1.5 $\mu\text{m}$ 、その最大粒径が25 $\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、次式

【数2】

$$SD = \frac{(d_{84\%} - d_{16\%})}{2}$$

(なお、 $d_{84\%}$ とは粒径の累積カーブが84%となる点の粒径を示し、 $d_{16\%}$ とは粒径の累積カーブが16%となる点の粒径を示す。)で示されるSD値が0.5 $\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

【0008】また、本発明のチタン酸リチウムにおいて、その粉体としてのタップ密度が0.75g/mL以上であるとよい。

【0009】また、前記チタン酸リチウムが正極または負極活物質として用いられた電池用電極を提供することができる。

【0010】また、前記電池用電極が用いられたリチウム二次電池を提供することができる。

【0011】更に、前記チタン酸リチウムを正極活物質とし、金属Liを負極として作製したリチウム二次電池

であって、充・放電試験の結果について、放電レート 0.15C における放電電圧が 1.5～1.6V かつ初期放電容量が 155mAh/g 以上であり、そして、放電レート 10.0C における放電容量が放電レート 0.15C における放電容量に対して 80% 以上であることを特徴とするリチウム二次電池を提供することができる。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】本発明のチタン酸リチウムは、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  を主成分とし平均粒径が 0.5～1.5 $\mu\text{m}$  であって最大粒径が 25 $\mu\text{m}$  以下であり、かつ、次式で示される SD 値が 0.5 $\mu\text{m}$  以下であることを特徴とする。SD 値は粒度分布を示すパラメーターであり、数値が小さい程、分布範囲が狭いことを示し、0.5 $\mu\text{m}$  以下の範囲において、電極とした時に良好な充放電特性を示す。更に、タップ密度が 0.75g/mL 以上であることが好ましい。

#### 【数3】

$$\text{SD} = \frac{(d_{84\%} - d_{16\%})}{2}$$

d84%：粒径の累積カーブが 84% となる点の粒径

d16%：粒径の累積カーブが 16% となる点の粒径

【0013】チタン酸リチウムは、代表的には原料を水中で均一に混合する工程、該混合物を乾燥する工程及び熱処理する工程により製造できる。

【0014】まず、リチウム原料として水酸化リチウム、水酸化リチウム・1水和物、酸化リチウム、炭酸水素リチウム、炭酸リチウム等を水に混合または溶解する。この液に  $\text{Li}_2\text{O}$  と  $\text{TiO}_2$  のモル比が 2：5 となるように酸化チタンを混合する。使用する酸化チタンはアナターゼ型二酸化チタンまたは含水酸化チタンが好ましい。アナターゼ型二酸化チタンについては、純度が少なくとも 95 質量%以上が必要であり、好ましくは 98 質量%以上のものである。純度が 95 質量%未満の場合、単位活物質当たりの容量が下がってしまうため好ましくない。含水酸化チタンについては、焼成してアナターゼ型二酸化チタンとしたときに、上記の範囲となるものであり、その焼成前の純度の目安は 90 質量%以上である。

【0015】混合液のスラリー濃度は Li 原料が 0.48～4.8mol/L、酸化チタンが 0.60～6.00mol/L であるとよい。前記範囲より濃度が高いと均一混合に強い攪拌力が必要となる。また、乾燥時の配管閉塞等のトラブルの原因となり好ましくない。上記範囲より濃度が低いと蒸発水分量が増加し、乾燥コストが上がり好ましくない。乾燥方法はそのまま乾燥しても良いし、噴霧乾燥、流動層乾燥、転動造粒乾燥あるいは凍結乾燥を単独または組み合わせて使用してもよい。

【0016】乾燥物を大気中で熱処理し、チタン酸リチ

ウムを得る。熱処理温度は 700～1000℃で 1～10 時間であるが、800～900℃で 5～10 時間が好ましい。700℃未満では酸化チタンとリチウム化合物の反応が不十分となり、1000℃を超えた場合、顕著にチタン酸リチウムの焼結が起こり、電池特性が悪くなるので好ましくない。

【0017】前記チタン酸リチウムに粉碎処理を行う。

【0018】粉碎機は一般的な装置を使用することができ、例えばライカイ機、ジェットミル、ボールミル、ハンマーミル等を使用することができる。また、粉碎前にポリオール等の有機物を添加し粉碎効率を上げて、本発明の効果は損なわれるものではない。

【0019】上記により合成したチタン酸リチウムを正極活物質として使用し、負極に Li 金属を使用したコイン型二次電池を作製し、充・放電試験を行った。その結果、本発明によるチタン酸リチウムは放電レート 0.15C での放電電圧が 1.5～1.6V を満足し、初期放電容量が 155mAh/g 以上と高い値を得ることができ、また放電レート 10.0C の放電容量が 0.15C に対して 80% 以上であることを見出した。

#### 【0020】

【実施例】以下、実施例及び比較例を基に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0021】

【実施例 1】水酸化リチウム ( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) を 12 質量%濃度で水に溶解し、該溶解液にアナターゼ型二酸化チタンを  $\text{Li}_2\text{O}$  と  $\text{TiO}_2$  のモル比が 2：5 となる量を添加し混合した。混合物を 110℃で噴霧乾燥し、875℃で 6 時間熱処理を行いチタン酸リチウムを作製した。このチタン酸リチウムを振動ボールミルにより 4 時間粉碎した。本試料のタップ密度を JIS-K-5101 タップ法により測定した。粒度分布及び平均粒径はレーザー回折散乱法 (HONEYWELL 社製マイクロトラック 9320-X100) により測定した。また本試料 82 重量部とアセチレンブラック 9 重量部及びポリフッ化ビニリデン 9 重量部を混合後、N-メチル-2-ピロリドンに固形分濃度 46.5 質量%でハイシェアーミキサーにより 5 分間混練し、塗料を作製した。

【0022】次に上記塗料をアルミ箔上にドクターブレード法で乾燥後の有効物質の質量が 0.01g/cm<sup>2</sup> になるように塗布した。110℃で真空乾燥後、初期電極合剤の厚みに対して 80% にロールプレスした。1cm<sup>2</sup> に打ち抜き後、図 1 に示すコイン電池の正極とした。図 1 において負極は金属リチウム板を、電解液はエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの等容量混合物に  $\text{LiPF}_6$  を 1mol/L で溶解したものを、セパレーターはポリプロピレン多孔膜を使用した。上記により作製したコイン電池を用いて放電レート 0.15C で 1.0V まで放電後、同レートで 3.0V まで充電

し、このサイクルを3回繰り返した。その後、放電レートを10.0Cとして1.0Vまで放電を行った。結果を表1及び図2に示す。

【0023】

【実施例2】チタン酸リチウムをライカイ機により粉碎した以外は実施例1と同様に行い、タップ密度、粒度分布、平均粒径及び放電容量を測定した。結果を表1及び図2に示す。

【0024】

【比較例1】チタン酸リチウムを粉碎しなかった以外は実施例1と同様に行い、タップ密度、粒度分布、平均粒径及び放電容量を測定した。結果を表1及び図2に示す。

【0025】

【表1】

	平均粒径	最大粒径	SD	タップ密度	放電容量		
	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	$\text{g/ml}$	0.15C	10.0C	
					mAh/g	mAh/g	%
実施例1	0.8	13.1	0.29	0.85	168	156	93
実施例2	1.2	22.8	0.48	0.75	169	145	86
比較例1	6.8	37.0	4.00	0.67	167	110	66

【0026】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のチタン酸リチウムは粒径及び粒度分布を制御することにより、大電流放電時の放電容量を大きくすることができる。

【図面の簡単な説明】

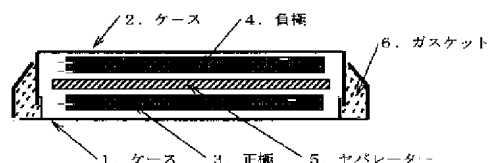
【図1】本実施例及び比較例のチタン酸リチウム粉体を正極に使用したコイン電池の断面図である。

【図2】本実施例のチタン酸リチウム及び比較例のチタン酸リチウムを正極に使用したコイン電池の放電曲線を示す線図である。

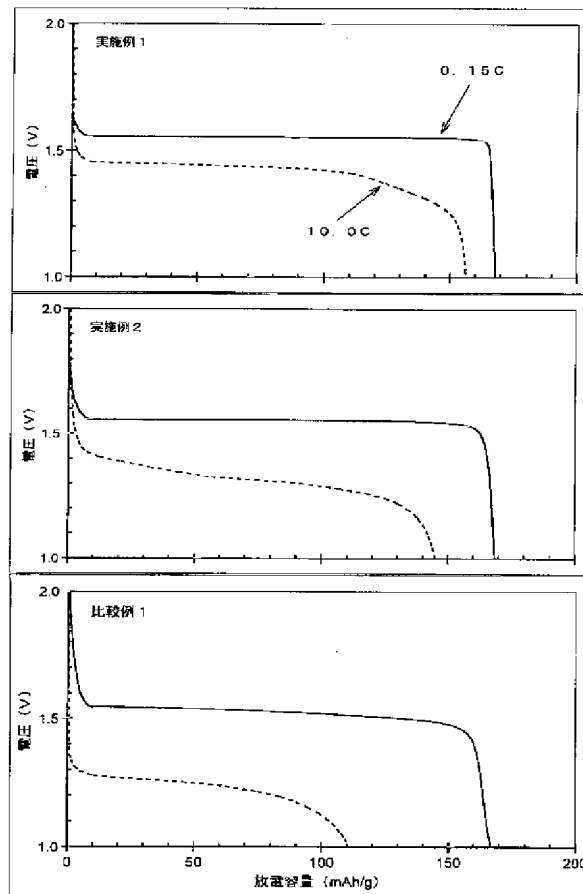
【符号の説明】

- 3 正極
- 4 負極

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 松島 朋子  
山口県宇部市大字小串1978番地の25 チタ  
ン工業株式会社内  
(72)発明者 真嶋 宏  
山口県宇部市大字小串1978番地の25 チタ  
ン工業株式会社内

Fターム(参考) 4G047 CA06 CB05 CC03 CD04  
5H029 AJ03 AK03 AL03 AL12 AM03  
AM05 AM07 BJ03 HJ02 HJ05  
HJ08 HJ18 HJ19  
5H050 AA08 BA17 CA07 CB03 CB12  
HA02 HA05 HA08 HA18 HA19